





Quick hardening cement-asphalt composition

Patent number: FR2246509
Publication date: 1975-05-02
Inventor:
Applicant: JAPAN NATIONAL RAILWAY (JP)
Classification:
- international: **C04B28/06; C08L95/00; C04B28/00; C08L95/00;**
(IPC1-7): C04B7/356; E01B1/00
- european: C04B28/06B; C08L95/00B
Application number: FR19740033574 19741004
Priority number(s): JP19730110958 19731004

Also published as:

 US4084981 (A1)
 JP50069808 (A)
 GB1458136 (A)
 DE2447465 (A1)

Report a data error here

Abstract not available for FR2246509

Abstract of corresponding document: **US4084981**

A quick hardening cement-asphalt composition used as a grout for a ballast-filled track structure comprising (A) 100 PARTS BY WEIGHT OF A CEMENT COMPOSITION PREPARED BY ADDING TO PORTLAND CEMENT ABOUT 10 TO 50% BY WEIGHT OF A MIXTURE OF A CALCIUM ALUMINATE-SERIES MINERAL AND CALCIUM SULFATE IN A WEIGHT RATIO OF ABOUT 1:0.3 TO 1:3; ABOUT 0.05 TO 10% BY WEIGHT OF AN INORGANIC SALT, AND ABOUT 0.05 TO 3% BY WEIGHT OF AT LEAST ONE OF AN ORGANIC CARBOXYLIC ACID, AN ORGANIC HYDROXYCARBOXYLIC ACID AND A SALT THEREOF, AND (B) ABOUT 30 TO 400 PARTS BY WEIGHT OF AN ASPHALT EMULSION CONTAINING ABOUT 0.2 TO 8% BY WEIGHT OF A POLYOXYETHYLENE ALKYL PHENYL ETHER, POLYOXYETHYLENE ALKYL ETHER, POLYOXYETHYLENE ALKYL ESTER, SORBITAN ALKYL ESTER, POLYOXYETHYLENE SORBITAN ALKYL ESTER OR SUCROSE FATTY ACID ESTER NONIONIC EMULSIFIER AND ABOUT 0.05 TO 2% BY WEIGHT OF A MULTIVALENT METAL CHLORIDE, CALCULATED AS THE MULTIVALENT METAL ION.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide**BEST AVAILABLE COPY**

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

⑪ N° de publication :

2 246 509

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 74 33574

⑤4

Composition ciment-asphalte à durcissement rapide.

⑤1

Classification internationale (Int. Cl.²). C 04 B 7/356; E 01 B 1/00.

②2

Date de dépôt 4 octobre 1974, à 16 h 2 mn.

③3 ③2 ③1

Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée au Japon le 4 octobre 1973,
n. 110.958/1973 aux noms des demanderesses.*

④1

Date de la mise à la disposition du
public de la demande

B.O.P.I. — «Listes» n. 18 du 2-5-1975.

⑦1

Déposant : Sociétés dites ; JAPANESE NATIONAL RAILWAYS, DENKI KAGAKU KOGYO
KABUSHIKI KAISHA et TOA DORO KOGYO CO., LTD., résidant au Japon.

⑦2

Invention de :

⑦3

Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4

Mandataire : Cabinet Beau de Loménie, 55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

La présente invention a pour objet une composition ciment-asphalte durcissant rapidement servant à la fabrication d'un mortier liquide destiné aux remblais en ballast des voies de chemin de fer.

Les remblais en ballast des voies de chemin de fer nécessitent de grands travaux et de grands efforts pour maintenir utilisables sans risque d'accident les voies ferrées après leur construction. On peut citer par exemple le tassement du remblai, la correction de la déformation des rails, et le remplacement du ballast. En conséquence, l'élaboration d'une structure de voie ne nécessitant pas d'entretien est depuis longtemps vivement souhaitée.

On connaît, pour remédier à ces inconvénients, des structures de voie à dalles, c'est-à-dire des structures dans lesquelles les espaces compris entre les dalles portant les voies et la couche de base sont remplis avec une substance élastique, et des structures de voie à remplissage du ballast (ou à ballast rempli) c'est-à-dire des structures dans lesquelles les espaces existant dans le ballast servant de remblai classique pour les voies ferrées sont remplis avec une substance élastique.

Les structures de voie à dalles ont déjà fait l'objet de nombreuses applications variées; elles sont ainsi utilisées pour les nouveaux trains à grande vitesse, comme le Shinkansen (Tokaido Line) au Japon, et pour certains autres trains "classiques".

On utilise pour les remblais de voies ferrées en ballast rempli un mélange de ciment et d'asphalte comme substance élastique. La construction d'un tel remblai pour voies ferrées en ballast rempli est difficile, surtout dans des délais adéquats, du fait que l'adaptation du remblai en ballast rempli doit s'effectuer sur des lignes de chemin de fer sur lesquelles des trains circulent actuellement.

La substance élastique doit être versée dans les espaces existant dans le ballast dans un court délai. L'utilisation d'un mortier liquide ciment-asphalte composé d'un simple mélange de ciment Portland et d'asphalte s'accompagne donc de certains désavantages tels que le fait que la matrice de mortier n'a pas le temps d'acquiescer une résistance suffisante entre l'application du mortier et le passage d'un train sur le ballast, ce qui a pour conséquence de déformer l'alignement des voies d'une façon assez importante.

Divers essais d'emploi d'un mortier ciment-asphalte dans lequel le ciment utilisé est un ciment à durcissement rapide que l'on peut

se procurer dans le commerce ont été effectués. Un tel emploi est par exemple décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.628.973. Malheureusement, de tels mortiers ciment-asphalte ne sont pas capables d'acquérir une résistance suffisante dans les courts délais impartis, ce qui les rend non satisfaisants.

Pour être satisfaisant, le mortier liquide utilisé pour remplir les espaces libres du ballast des remblais de voies ferrées doit avoir les propriétés suivantes :

- (1) ce mortier doit posséder une résistance à la compression supérieure à 4 kg/cm² environ dans les 60 à 90 mn environ après sa fabrication;
- (2) la consistance de ce mortier doit être obtenue entre 5 à 10 s environ avec un entonnoir en J (selon le procédé d'essai des mortiers liquides PC utilisé par la "Civil Engineering Society of Japan");
- (3) ce mortier doit maintenir la consistance de l'alinéa (2) pendant au moins 20 mn après le mélange; et
- (4) ce mortier doit posséder la résistance à la compression donnée dans l'alinéa (1) ci-dessus à des températures comprises entre 5 et 35°C environ.

Un objet de cette invention est donc de fournir un mortier ciment-asphalte ayant les propriétés ci-dessus mentionnées.

Un autre objet de cette invention est de fournir une composition ciment-asphalte améliorée qui puisse être utilisée comme mortier liquide pour un remblai en ballast de voies ferrées.

Selon l'invention, on fournit donc une composition ciment-asphalte durcissant rapidement, qui puisse être utilisée comme mortier liquide pour des remblais en ballast de voies ferrées, cette composition étant constituée par :

- (a) 100 parties en poids d'une composition de ciment préparée en ajoutant à du ciment Portland de 10 à 50% environ en poids d'un mélange d'un minéral choisi dans la série des aluminates de calcium et d'un sulfate de calcium dans un rapport en poids compris entre 1/0,3 et 1/3; de 0,05 à 10% en poids environ d'un sel inorganique et de 0,05 à 3% en poids environ d'au moins un acide carboxylique organique, un acide hydroxycarboxylique organique ou d'un sel en dérivant; et
- (b) de 30 à 400 parties en poids environ d'une émulsion d'asphalte contenant de 0,2 à 8% en poids environ d'au moins un émulsionnant non ionique choisi dans le groupe constitué par les polyoxyéthylènealkylphényléthers, les polyoxyéthylènealkyléthers, les polyoxyéthylènealkylesters, les sorbitane-alkylesters, les polyoxyéthylènesorbitanealkylesters et les émulsionnants non

ioniques esters d'acides gras de saccharose, cette émulsion contenant aussi de 0,05 à 2% en poids d'un sel de métal plurivalent, calculés sur la base de l'ion métallique plurivalent.

Comme exemples de minéraux de la série des aluminates de calcium que l'on peut utiliser dans l'invention, on peut citer $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ et $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$, sous forme cristalline amorphe ou partiellement amorphe. Le minéral de formule $11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$ peut être aussi utilisé avec efficacité, sous sa forme amorphe, comme on peut le constater dans l'exemple 3, essai n° 28 donné ci-après, mais il est à signaler que ce minéral n'est d'aucune efficacité sous sa forme cristalline (voir exemple 1, essai 21).

Le minéral de la série des aluminates de calcium que l'on préfère le plus est le minéral amorphe dont la composition en CaO et en Al_2O_3 est telle que l'on a un rapport molaire égal à 12/1; ce minéral a pour formule $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$. Ce minéral est préféré parce qu'il a la propriété de durcir le plus vite.

On peut fabriquer les minéraux de la série des aluminates de calcium tels qu'énumérés ci-dessus en mélangeant une substance limoneuse telle que du calcaire, de la chaux vive, de la chaux éteinte, etc. avec une substance alumineuse telle que de la bauxite blanche, de la bauxite rouge, du diaspore, de l'alumine, etc. et avec un fluorure, tel que la fluorite, le fluorure de calcium, etc. dans des quantités stoechiométriques déterminées en fonction du minéral désiré, puis en frittant ou en fondant le mélange obtenu à une température supérieure à 1200°C environ, en utilisant un four rotatif, un four électrique à chauffage direct, ou un équivalent, et en le refroidissant. Les minéraux obtenus par frittage suivi d'une trempe ou d'un recuit et ceux obtenus par fusion suivie d'un recuit se présentent sous forme cristalline, mais on peut à volonté faire varier la proportion de substance sous forme non cristalline en jouant sur la vitesse de refroidissement après la fusion ci-dessus. En général quand on refroidit le mélange à l'état fondu par soufflage de gaz sous pression, par exemple sous 5 kg/cm^2 , on obtient la plus grande partie du mélange sous une forme non cristalline. Le minéral cristallin ou non cristallin obtenu est alors pulvérisé en particules ayant une surface spécifique supérieure à environ $3000 \text{ cm}^2/\text{g}$; de préférence entre 5000 et $8000 \text{ cm}^2/\text{g}$ (valeurs Blaine). Les particules obtenues sont ensuite mélangées avec des particules de sulfate de calcium ayant approximativement la même valeur de surface spécifique. Le mélange de

particules ainsi obtenu est incorporé au ciment Portland en même temps qu'un agent de contrôle du durcissement. On peut utiliser pour la pulvérisation et les opérations de mélange ci-dessus décrites n'importe quel type d'appareil généralement utilisé dans l'état de la technique, comme par exemple un broyeur à billes, un broyeur à vibrations, un mélangeur de forme en V, etc.

Si par hasard on ajoute seulement le minéral de la série des aluminates de calcium au ciment Portland, on ne pourra atteindre les objets de l'invention. Pour atteindre les objets de l'invention, il faut aussi ajouter du sulfate de calcium. Le rapport du minéral de la série des aluminates de calcium et du sulfate de calcium à ajouter au ciment Portland est compris entre environ 0,3 et 3 parties en poids de sulfate de calcium, et de préférence entre 0,8 et 1,2 partie en poids de sulfate de calcium, par partie en poids de minéral de la série des aluminates de calcium. Si les éléments entrant dans la composition sont ajoutés dans un rapport différent de ceux donnés ci-dessus, on n'obtient pas la résistance et la propriété de durcissement rapide désirées.

Le sulfate de calcium que l'on peut utiliser dans l'invention peut se présenter sous la forme de dihydrate, de semihydrate ou de composés anhydres. On préfère le sulfate de calcium anhydre.

On ajoute au ciment Portland une quantité de mélange du minéral de la série des aluminates de calcium et de sulfate de calcium représentant de 10 à 50% en poids environ, et de préférence de 20 à 35% en poids. Si la quantité de mélange ajouté représente un pourcentage inférieur à 10% en poids environ, on obtient des propriétés de résistance et de vitesse de durcissement qui ne sont pas satisfaisantes. D'un autre côté, si la quantité de mélange ajouté représente un pourcentage supérieur à 50% en poids environ, le prix du produit augmente, ce qui rend économiquement indésirable l'utilisation de grandes quantités de mélange.

Comme exemples de ciments Portland que l'on peut utiliser dans l'invention, on peut citer les ciments Portland de type compris entre I et V (selon les normes ASTM); ces ciments peuvent être un ciment Portland normal, un ciment Portland à chaleur modérée, un ciment Portland à durcissement rapide, un ciment Portland à durcissement super-rapide (connu sous la norme JIS R 5210) tout aussi bien qu'un ciment Portland d'un type précédent ayant incorporé dans sa composition, de la silice ou des cendres volantes. On peut trouver les caractéristiques détaillées de ces ciments Portland en se référant aux normes ASTM et JIS R 5210 citées ci-dessus. Les compositions des ciments Portland classiques sont données ci-dessous.

Composition chimique (%)										Composition minérale (%)					
Ciment	Perte au feu	Substance inso- luble	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO ₃	CaO	MgO	SO ₃	Total	C ₃ S ¹⁾	C ₂ S ²⁾	C ₃ A ³⁾	C ₄ AF ⁴⁾	Poids spéci- fique	Surface spéci- fique 6)
Portland normal	0,6	0,1	22,2	5,1	3,2	65,1	1,4	1,6	99,3	53	24	8	10	3,17	3220
Portland à durcisse- ment rapide	0,9	0,2	21,0	4,9	2,8	66,2	1,1	2,5	99,6	66	11	8	9	3,13	4340
Portland à durcisse- ment super- rapide	0,9	0,1	19,7	5,1	2,7	64,7	2,0	3,0	98,2	68	5	9	8	3,14	5950
Ciment jet	0,6	0,1	13,8	11,4	1,5	59,1	0,9	10,2	97,6	52	0	C ₁₁ A ₇ ⁵⁾ CaF ₂ ²²	5	3,04	5300

1) C₃S : 3CaO.SiO₂2) C₂S : 2CaO.SiO₂3) C₃A : 3CaO.Al₂O₃4) C₄AF : 4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃5) C₁₁A₇ : 11CaO.7Al₂O₃

6) Valeur Blaine

Selon l'invention, on ajoute en outre à la composition un sel inorganique et un acide carboxylique organique ou un sel en dérivant, afin de contrôler le travail du mélange. La quantité de ces sels que l'on ajoute au ciment Portland représente de 0,05 à 10% en poids environ, en ce qui concerne le sel inorganique et de 0,05 à 3% en poids environ en ce qui concerne l'acide organique ou le sel qui en dérive. Si on ajoute ces sels en quantités telles que l'on soit hors des fourchettes données ci-dessous, on ne peut pas contrôler la capacité de travail de la composition (c'est-à-dire sa propriété de durcissement).

Comme exemples de sels inorganiques convenant que l'on peut utiliser dans l'invention, on peut citer des halogénures inorganiques tels que $ZnCl_2$, $AlCl_3$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $FeCl_2$, $FeCl_3$, $NiCl_2$, $CoCl_2$ et $MgBr_2$, des nitrates, des sulfates, des nitrites, des borates et des carbonates, tels que Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $NaNO_3$, $NaNO_2$, KNO_3 , KNO_2 , $Ca(NO_2)_2$, $Ca(NO_3)_2$, $MgSO_4$, $FeSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, CaB_4O_7 , $Na_2B_4O_7$, Na_2CO_3 , $NaHCO_3$ et $KHCO_3$. On peut utiliser ces sels individuellement ou en combinaison et on préfère plus spécialement les carbonates, en particulier Na_2CO_3 et K_2CO_3 . On utilise ces sels inorganiques dans des proportions telles qu'on ait de 0,05 à 10% environ, et de préférence de 0,5 à 3% environ en poids de sels par rapport au poids de ciment Portland.

Les acides organiques ou leurs sels utilisables selon l'invention sont choisis parmi les acides carboxyliques et hydrocarboxyliques, leurs sels et les mélanges de ces composés. A titre d'exemples d'acides carboxyliques, on peut citer les acides malonique, succinique, glutarique, propanetricarboxylique-1,2,3, nitrotriacétique, éthylènediaminotétracétique et analogues, et à titre d'exemples d'acides hydrocarboxyliques, on peut citer les acides malique, gluconique, citrique, salicylique, hydroxymalonique, lactique et analogues. On peut également utiliser les sels de métaux alcalins et alcalino-terreux de ces différents acides et en particulier les sels de sodium, potassium, calcium, magnésium et analogues. On préfère les acides hydroxycarboxyliques et leurs sels. A titre d'exemples d'acides et de sels particulièrement appropriés selon l'invention, on peut citer l'acide citrique, les citrates de sodium, potassium et calcium, l'acide tartrique et les tartrates de sodium, potassium et calcium. On utilise ces acides organiques et leurs sels en proportion de 0,05 à 3% environ, et de préférence de 0,1 à 1%, par rapport au poids de ciment Portland.

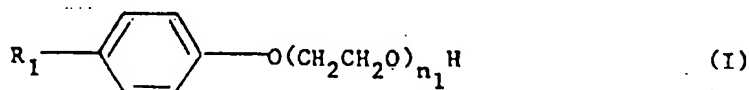
En mélangeant 100 parties de la composition de ciment préparée ci-dessus avec 30 à 400 parties environ en poids de l'émulsion

d'asphalte décrite plus en détail ci-après, on obtient la composition selon l'invention que l'on peut utiliser comme mortier liquide pour les remblais en ballast de voies ferrées.

Si la quantité utilisée d'émulsion d'asphalte est inférieure à 30 parties environ en poids, la composition ne possède pas l'élasticité appropriée; si la quantité utilisée d'émulsion d'asphalte est supérieure à 400 parties environ en poids, le durcissement de la composition est retardé et le mortier obtenu a une résistance mécanique faible. Les meilleurs résultats sont obtenus lorsqu'on mélange de 70 à 200 parties en poids d'émulsion d'asphalte avec 100 parties en poids de la composition de ciment.

L'émulsion d'asphalte utilisée dans l'invention est une émulsion non ionique dont une des caractéristiques est le fait qu'elle contient comme émulsifiant non ionique au moins un composé choisi parmi les polyoxyéthylènealkylphényléthers, les polyoxyéthylènealkyléthers, les polyoxyéthylènealkylesters, les sorbitanealkylesters, les polyoxyéthylènesorbitaneéthylesters et les esters d'acides gras de saccharose, tous ces composés étant des agents de surface, et qu'elle contient aussi un chlorure de métal plurivalent.

Parmi tous ces agents de surface, on préfère les polyoxyéthylènealkylphényléthers répondant à la formule :



dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle en chaîne linéaire ou ramifiée contenant de 6 à 18 atomes de carbone environ, et plus préférablement de 8 à 12 atomes de carbone, et n_1 est un nombre compris entre 10 et 80, et plus préférablement entre 20 et 40.

On préfère les agents polyoxyéthylènealkyléthers répondant à la formule :



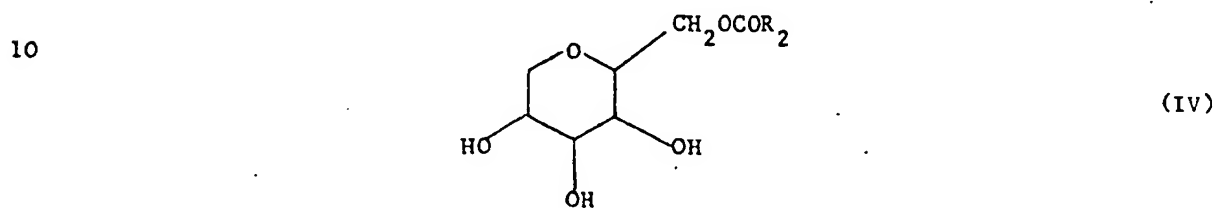
dans laquelle R_2 représente un groupement alkyle en chaîne linéaire ou ramifiée ayant de 8 à 22 atomes de carbone, et plus préférablement de 12 à 18 atomes de carbone, et n_2 est un entier compris entre 8 et 80, et plus préférablement entre 10 et 30.

On préfère les agents polyoxyéthylènealkylesters répondant à la formule :



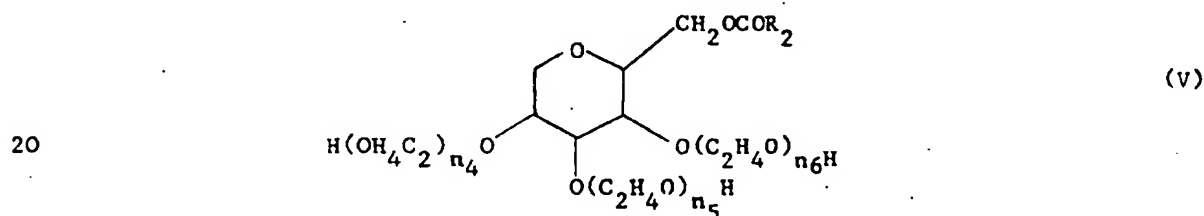
dans laquelle R_3 représente un groupement alkyle en chaîne linéaire ou ramifiée ayant de 8 à 22 atomes de carbone, et n_3 est un nombre entier compris entre 10 et 100.

On préfère les agents sorbitanealkylesters ayant une surface active répondant à la formule :



dans laquelle R_2 représente un groupement alkyle en chaîne linéaire ou ramifiée contenant de 8 à 22 atomes de carbone.

On préfère enfin les polyoxyéthylènesorbitanealkylesters répondant à la formule :



dans laquelle R_2 représente un groupement alkyle en chaîne linéaire ou ramifiée contenant de 8 à 22 atomes de carbone et n_4 , n_5 et n_6 représentent des nombres entiers compris entre 10 et 80.

Les agents de surface que l'on préfère plus particulièrement encore sont ceux représentés par la formule (I) ci-dessus.

On ajoute l'agent de surface non ionique à l'émulsion d'asphalte en quantité telle que l'on ait de 0,2 à 8% en poids environ, et plus préférablement de 0,5 à 3% en poids d'agent.

Comme exemples de chlorures de métaux plurivalents préférés, on peut citer $AlCl_3$, $FeCl_2$, $FeCl_3$, $CaCl_2$, $ZnCl_2$, $SnCl_2$, $SnCl_4$, $BaCl_2$ et $MgCl_2$. Le sel de métal multivalent est incorporé dans l'émulsion d'asphalte en quantité telle que l'on ait de 0,05 à 2% en poids environ, et de préférence

de 0,1 à 1% en poids environ de sel, calculé sur la base de l'ion métal plurivalent. Le chlorure de métal plurivalent plus particulièrement préféré est CaCl_2 .

Il est souhaitable d'utiliser un asphalte ayant une pénétration comprise entre 40-60 et 200-300 environ. On préfère aussi que l'émulsion d'asphalte contienne de 50 à 65% en poids d'asphalte.

En utilisant une telle émulsion non ionique d'asphalte, on peut améliorer la miscibilité de l'asphalte avec la composition de ciment et les possibilités de travail de la composition, sans diminuer la réaction d'hydratation du ciment. Du fait de la présence d'ions métalliques plurivalents, on peut aussi augmenter la vitesse d'hydratation de la composition ciment-asphalte ainsi que la résistance initiale de la composition.

Comme décrit ci-dessus, la composition selon l'invention que l'on peut utiliser comme mortier liquide pour les remblais en ballast de voies ferrées est composée d'une composition de ciment ayant une composition spécifique et d'une émulsion d'asphalte. La composition selon l'invention est très stable aux changements de température lors de son utilisation; elle possède une résistance à la compression supérieure à 4 kg/cm^2 moins de 1 h 30 mn après son utilisation, même à basses températures, et possède donc bien évidemment la résistance voulue à hautes températures. Cette composition peut facilement être travaillée. On peut en outre contrôler la durée de travail à volonté en modifiant de façon appropriée la proportion en sels inorganiques et en acides organiques ou sels d'acides organiques.

Les exemples suivants illustrent plus en détail l'invention sans en limiter la portée. Toutes les parties, tous les rapports et tous les pourcentages sont exprimés en poids à moins d'indications contraires.

EXEMPLE 1

Préparation de la composition de ciment.

On fond totalement dans un four électrique à chauffage direct un mélange de 46,2 parties en poids d'oxyde de calcium ayant une pureté de 94,0% et de 53,8 parties en poids d'une bauxite blanche ayant une pureté de 86,7%. La température du mélange fondu mesurée au pyromètre optique est de 1500°C . Lorsque le produit fondu coule hors du four, il est trempé par application d'un courant d'air comprimé sous une pression de 5 kg/cm^2 .

Le produit refroidi s'avère bien être une composition amorphe ayant un rapport molaire de CaO à Al_2O_3 égal à 12/7 (c'est-à-dire qu'on a : $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$).

Le produit est pulvérisé jusqu'à obtention d'une surface spécifique d'environ $5500 \text{ cm}^2/\text{g}$ (valeur Blaine). 100 parties de la poudre ainsi préparée sont alors mélangées avec 100 parties de sulfate de calcium anhydre ayant une surface spécifique (Blaine) d'environ $6000 \text{ cm}^2/\text{g}$.

- 5 On mélange ensuite 33,3% en poids de mélange préparé ci-dessus et 2 à 3% en poids d'un mélange d'acide citrique et de K_2CO_3 dans un rapport en poids de 1/3, ce mélange servant d'agent de contrôle du durcissement, à du ciment Portland normal (fabriqué par la Société Onoda Cement Co.). On obtient la composition de ciment.

10 Préparation de l'émulsion d'asphalte.

On émulsifie uniformément les composants suivants pour obtenir l'émulsion d'asphalte :

	<u>Parties en poids</u>
Asphalte linéaire (pénétration de 80/100)	60
15 Polyoxyéthylènenonylphényléther	3
CaCl_2	1
Eau	40

Mise en oeuvre de l'essai.

- 20 Dans un récipient de 2 l, on introduit 800 g de la composition de ciment contenant les différentes proportions de l'agent de contrôle du durcissement dans la composition de ciment données dans le tableau I ci-après; on introduit aussi 800 g de l'émulsion d'asphalte, 800 g de sable (sable naturel que l'on trouve à Kakizaki, préfecture de Niigata, au Japon), et 300 ml d'eau. Ces diverses substances sont mélangées pendant 4 mn à une vitesse de rotation de 140 tr/mn. Le mélange est versé dans un moule en acier de dimensions 4 cm x 4 cm x 16 cm. On mesure les propriétés du bloc ainsi obtenu en faisant varier la durée et la température de durcissement.

- 25 A titre de comparaison, on répète le même processus sous les mêmes conditions que décrites ci-dessus, si ce n'est qu'on utilise du ciment connu sous la marque "Jet Cement" (fabriqué par la Société Onoda Cement Co.) à la place de la composition de ciment selon l'invention. On utilise aussi 0,25% en poids d'acide citrique comme agent de contrôle du durcissement (essai n° 21). A la place de l'émulsion d'asphalte utilisée dans l'invention (essai n° 22), on utilise une émulsion d'asphalte A cationique (marque 30 déposée, préparée par la Société Nichireki Kogyo K.K.).

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau I ci-après.

TABLEAU I

Essai n°	Tempé- rature °C	Agent de contrôle du durcis- sement (ciment x %).	Eau/ciment (%)	Tempéra- ture de mélange °C	Durée de l'écoulement à travers l'entonnoir J en fonction du temps						Résistance à la compres- sion (kg/cm²)		
					0 mn	10 mn	20 mn	30 mn	40 mn	50 mn	1,0 h	1,5 h	3,0 h
1	5	2,00	37,5	6,0	5,6	6,0	x				5,5	6,9	6,2
2		2,25		6,5	5,1	5,5	6,0	x			5,8	6,0	6,2
3		2,50		5,0	5,9	6,0	7,0	x			5,6	5,9	5,9
4		2,75		5,0	5,8	5,8	7,5	x			5,6	6,1	6,6
5		3,00		5,0	5,6	6,0	7,1	x			6,4	6,8	7,4
6	10	2,00	37,5	10,0	5,7	5,8	7,2	x			5,8	6,0	6,9
7		2,25		10,2	5,6	5,8	6,0	x			3,6	5,3	6,6
8		2,50		9,7	5,5	5,6	6,0	8,0	x		2,7	3,9	5,6
9		2,75		9,7	5,6	5,7	6,0	8,0	x		2,3	3,6	4,8
10		3,00		10,0	5,7	6,1	7,1	10,0	x		1,6	3,3	4,5
11	20	2,00	37,5	20,7	5,4	5,4	6,0	x			6,0	6,9	9,4
12		2,25		20,2	5,5	5,5	6,0	x			6,1	6,9	8,8
13		2,50		20,1	5,5	5,7	5,7	7,1	x		3,4	6,8	8,2
14		2,75		20,3	5,5	5,6	5,7	6,3	7,5	x	0	4,9	8,2
15		3,00		20,0	5,6	5,8	5,8	5,8	7,9	x	0	0	5,0

16		2,00		30,5	5,1	5,6	x				6,4	6,8	8,4
17		2,25		29,0	5,3	5,8	5,7	x			6,6	6,9	9,1
18	30	2,50	37,5	29,0	5,4	5,4	5,9	x			4,7	6,6	7,8
19		2,75		28,0	5,1	5,4	5,9	6,4	x		1,0	3,0	7,8
20		3,00		29,0	5,8	5,2	5,2	7,3	x		0	5,0	7,5
21		0,25	45,0	20,0	6,5	7,5	10,2	x			-	2,5	4,6
22		2,50	37,5	20,1	5,8	5,8	5,8	6,5	x		1,0	3,1	5,0

e : 1) (x) : la durée d'écoulement est de 30 s, puis la prise se produit.

EXEMPLE 2Préparation de la composition de ciment.

Comme minéral de la série des aluminates de calcium, on prépare du $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$ sous les conditions suivantes :

	% en poids
Carbonate de calcium (pureté 99,0%)	43,8
Alumine (pureté 99,5%)	44,3
Fluorure de calcium (pureté 95,0%)	11,9

Le mélange ci-dessus est pulvérisé et calciné pendant 2 h à 1350°C, dans un creuset en platine. Le produit est pulvérisé pour avoir une surface spécifique Blaine de 4500 cm²/g. On vérifie que le produit calciné a bien pour composition $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$ par une analyse de diffraction des rayons X.

On mélange alors 15 parties en poids du $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$ ainsi préparé avec 15 parties en poids de sulfate de calcium anhydre pulvérisé (surface spécifique Blaine de 8000 cm²/g) et avec 70 parties en poids de ciment Portland normal (fabriqué par la Société Denki Kagaku Kogyo K.K.). Le mélange obtenu est composé de 2 parties en poids de Na_2CO_3 et 0,2 partie en poids de citrate de sodium (essai n° 23), ou de 2 parties en poids de Na_2CO_3 et 0,3 partie en poids de citrate de sodium (essai n° 24), utilisées comme agent de contrôle de la prise. On obtient la composition de ciment. En suivant le même processus que dans l'exemple 1, en utilisant la composition de ciment ainsi préparée et l'émulsion d'asphalte décrite dans l'exemple 1, à 20°C, on prépare une composition ciment-asphalte à durcissement rapide. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau II ci-après.

EXEMPLE 3

En suivant le même processus que celui décrit dans l'exemple 1, si ce n'est qu'on utilise $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ou $11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$ à la place du $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ de l'exemple 1, comme substances amorphes, on prépare des compositions ciment-asphalte. Ces compositions sont aussi essayées comme dans l'exemple 1.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau III ci-après.

Bien entendu, diverses modifications peuvent être apportées par l'homme de l'art aux procédés et dispositifs qui viennent d'être décrits à titre d'exemples nullement limitatifs sans sortir du cadre de l'invention.

TABLEAU II

sai n°	Tempéra- ture (°C)	Agent de contrôle du durcissement (parties en poids)	Eau/ ciment (%)	Température de mélange °C (°C)	Durée de l'écoulement à travers l'en- tonnoir J en fraction du temps				Résistance à la com- pression (kg/cm ²)
					0 mn	10 mn	20 mn	30 mn	
23	20	2,2	37,5	20,0	6,1	6,2	x		2,1 5,0 6,1
24	20	2,3	37,5	20,0	5,7	6,1	9,5	x	2,0 4,1 6,3

TABIEAU III

Minéral amorphe	Tempéra- ture °C	Agent de contrôle de la prise	Eau/ ciment (%)	Température de mélange (°C)	Durée d'écoulement à travers l'en- tonnoir J en fonction du temps				Résistance à la compression (kg/cm ²)		
					0 mn	10 mn	20 mn	30 mn	1 h	1,5 h	3 h
5 CaO·Al ₂ O ₃	20	2,00	37,5	20,1	5,8	6,2	6,2	x	3,8	4,3	6,9
6 3CaO·Al ₂ O ₃	20	2,00	37,5	20,1	5,9	6,6	6,9	x	4,1	4,7	5,8
7 CaO·2Al ₂ O ₃	20	2,00	37,5	20,1	6,1	6,1	6,9	x	3,2	4,4	6,2
3 11CaO·7Al ₂ O ₃ · CaF ₂	20	2,00	37,5	20,4	5,3	5,9	7,1	x	4,8	6,2	8,5

R E V E N D I C A T I O N S

1 - Composition ciment-asphalte à durcissement rapide utilisée comme mortier liquide pour les remblais en ballast des voies ferrées, caractérisée en ce qu'elle comprend :

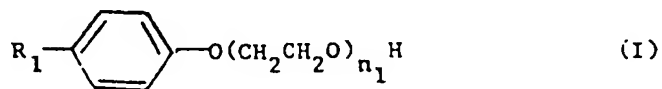
- 5 (a) 100 parties en poids d'une composition de ciment préparée en ajoutant à du ciment Portland de 10 à 50% en poids environ d'un mélange d'un minéral choisi dans la série des aluminates de calcium et d'un sulfate de calcium dans un rapport en poids compris entre 1/0,3 et 1/3; de 0,05 à 10% en poids environ d'un sel inorganique et de 0,05 à 3% en poids environ d'au moins un
- 10 acide carboxylique organique, un acide hydroxycarboxylique organique ou d'un sel en dérivant; et
- (b) de 30 à 400 parties en poids environ d'une émulsion d'asphalte contenant de 0,2 à 8% en poids environ d'au moins un émulsionnant non ionique choisi dans le groupe constitué par les polyoxyéthylènealkylphényléthers, les poly-
- 15 oxyéthylènealkyléthers, les polyoxyéthylènealkylesters, les sorbitanealkylesters, les polyoxyéthylènesorbitanealkylesters et les émulsionnants non ioniques esters d'acides gras de saccharosé, cette émulsion contenant aussi de 0,05 à 2% en poids d'un sel de métal plurivalent, calculés sur la base de l'ion métallique plurivalent.

- 20 2 - Composition ciment-asphalte à durcissement rapide selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit minéral de la série des aluminates de calcium est choisi parmi $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ amorphe, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ amorphe, $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ amorphe, $11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$ amorphe, ou $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$ amorphe.

- 3 - Composition ciment-asphalte à durcissement rapide selon
- 25 la revendication 1, caractérisée en ce que ledit sel inorganique est choisi parmi : Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaHCO_3 ou KHCO_3 .

- 4 - Composition ciment-asphalte à durcissement rapide selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'on utilise un acide carboxylique organique, ou un sel d'un tel acide.

- 30 5 - Composition ciment-asphalte à durcissement rapide selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'émulsionnant non ionique est un agent de surface répondant à la formule (I) suivante :



dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle en chaîne linéaire ou ramifiée ayant de 6 à 18 atomes de carbone environ et n_1 est un nombre compris entre 10 et 80 environ, ou répondant à la formule II suivante :



5 dans laquelle R_2 représente un groupement alkyle en chaîne linéaire ou ramifiée contenant de 8 à 22 atomes de carbone environ et n_2 est un nombre compris entre 8 et 80 environ.

6 - Composition ciment-asphalte à durcissement rapide selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit chlorure de métal plurivalent
10 est choisi parmi $AlCl_3$, $FeCl_2$, $FeCl_3$, $CaCl_2$, $ZnCl_2$, $SnCl_2$, $SnCl_4$, $BaCl_2$ ou $MgCl_2$.

7 - Composition ciment-asphalte à durcissement rapide selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit minéral de la série de aluminates de calcium est choisi parmi $12CaO.7Al_2O_3$ amorphe, $11CaO.7Al_2O_3.CaF_2$
15 amorphe et $3CaO.3Al_2O_3.CaF_2$ amorphe et en ce que ledit émulsionnant non ionique est un polyoxyéthylènenonylphényléther.

8 - Composition ciment-asphalte à durcissement rapide selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit sulfate de calcium est un sulfate de calcium anhydre et en ce que ledit minéral choisi dans la série
20 des aluminates de calcium est le $12CaO.7Al_2O_3$ amorphe.

9 - Composition ciment-asphalte à durcissement rapide selon la revendication 8, caractérisée en ce que le rapport en poids dudit $12CaO.7Al_2O_3$ audit sulfate de calcium anhydre est compris entre 1/0,8 et 1/1,2.

10 - Composition ciment-asphalte à durcissement rapide selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit mélange comprenant du $12CaO.7Al_2O_3$ et du sulfate de calcium anhydre dans un rapport en poids compris entre 1/0,8 et 1/1,2 est présent en proportion comprise entre 20 et 35% en poids par rapport au poids dudit ciment Portland.

11 - Composition ciment-asphalte à durcissement rapide selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit sel inorganique est Na_2CO_3 ou K_2CO_3 et est présent en proportion comprise entre 0,5 et 3% en poids par rapport au poids dudit ciment Portland.

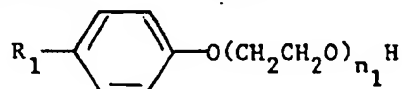
12 - Composition ciment-asphalte à durcissement rapide selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit acide organique carboxylique, ledit acide organique hydrocarboxylique ou le sel en dérivant est choisi

parmi l'acide citrique, l'acide tartrique et les sels de sodium, de potassium et de calcium qui en dérivent, ainsi que les mélanges de ces composés, et est présent en proportion comprise entre 0,1 et 1% en poids par rapport au poids dudit ciment Portland.

5 13 - Composition ciment-asphalte à durcissement rapide selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend :

(a) 100 parties en poids d'une composition de ciment préparée en ajoutant à du ciment Portland de 20 à 30% en poids d'un mélange de $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ amorphe et de sulfate de calcium anhydre dans une proportion comprise entre 1/0,8 et 1/1,2 en poids, de 0,3 à 3% en poids de Na_2CO_3 ou K_2CO_3 et de 0,1 et à 1% en poids d'un corps au moins choisi parmi l'acide citrique, l'acide tartrique, ou les sels de sodium, potassium et de calcium qui en dérivent, (b) et de 70 à 200 parties en poids de ladite émulsion d'asphalte.

15 14 - Composition ciment-asphalte à durcissement rapide selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite émulsion d'asphalte contient de 50 à 65% en poids d'asphalte de pétrole ayant une pénétration comprise entre environ 40-60 et environ 200-300, de 0,5% à 3% en poids d'un émulsionnant non ionique répondant à la formule :

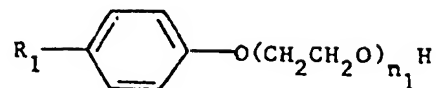


20 dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle en chaîne linéaire ou ramifiée, ayant de 8 à 12 atomes de carbone, et n_1 est un nombre compris entre 20 et 40, et du CaCl_2 comme chlorure de métal plurivalent dans une quantité telle que l'on ait de 0,1 à 1% en poids, calculé sur la base de l'ion calcium.

25 15 - Composition ciment-asphalte à durcissement rapide utilisé comme mortier liquide pour les remblais en ballast des voies ferrées, caractérisée en ce qu'elle comprend :

(a) 100 parties en poids d'une composition de ciment préparée en ajoutant à du ciment Portland de 20 à 30% en poids d'un mélange de $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ amorphe et de sulfate de calcium anhydre dans une proportion comprise entre 1/0,8 et 1/1,2 en poids, de 0,3 à 3% en poids de Na_2CO_3 ou K_2CO_3 et de 0,1 à 1% en poids d'un corps au moins choisi parmi l'acide citrique, l'acide tartrique, ou les sels de sodium, potassium et de calcium qui en dérivent, et (b) de 70 à 200 parties en poids d'une émulsion d'asphalte contenant de 30 50 à 65% en poids d'asphalte de pétrole ayant une pénétration comprise entre 35

environ 40-60 et environ 200-300, de 0,5% à 3% en poids d'un émulsionnant non ionique répondant à la formule :



- 5 dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle en chaîne linéaire ou ramifiée ayant de 8 à 12 atomes de carbone et n_1 est un nombre compris entre 20 et 40, et du CaCl_2 comme chlorure de métal plurivalent dans une quantité telle que l'on ait de 0,1 à 1% en poids, calculé sur la base de l'ion calcium.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.